(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 4 août 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 2005/070539 A3

- (51) Classification internationale des brevets⁷: **B01J 29/08**, 23/883, 27/185, 27/19
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/003270

français

(22) Date de dépôt international:

16 décembre 2004 (16.12.2004)

(25) Langue de dépôt :

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 0315210 23 décembre 2003 (23.12.2003) FR

- (71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf US): **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): EUZEN, Patrick [FR/FR]; 40, avenue de Suffren, F-75015 Paris (FR). BOURGES, Patrick [FR/FR]; 36, rue du Vieux Pont, F-92000 Nanterre (FR). DULOT, Hughes [FR/FR]; 309, Allée des Dragons, F-91000 Evry (FR). GUERET, Christophe [FR/FR]; 43, Grande rue de la Plaine, F-69560 St Romain en Gal (FR).

- (74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 13 octobre 2005

[Suite sur la page suivante]

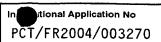
(54) Title: ZEOLITE CATALYST, ALUMINIUM-SILICON MATRIX- AND ZEOLITE-BASED SUPPORT AND METHOD OF HYDROCRACKING HYDROCARBON CHARGES

(54) Titre: CATALYSEUR ZEOLITHIQUE, SUPPORT A BASE DE MATRICE SILICO-ALUMINIQUE ET DE ZEOLITHE, ET PROCEDE D'HYDROCRAQUAGE DE CHARGES HYDROCARBONEES

- (57) Abstract: The invention relates to a catalyst comprising at least one hydro-dehydrogenating element which is selected from the group formed by elements from group VIB and group VIII of the periodic table and a support based on (i) an aluminium-silicon matrix having a reduced content of macropores containing a quantity greater than 5 wt.- % and less than or equal to 95 wt.- % silica (SiO₂) and (ii) at least one zeolite. The invention also relates to a support based on (i) an aluminium-silicon matrix having a reduced content of macropores containing a quantity greater than 5 wt.- % and less than or equal to 95 wt.- % silica (SiO₂) and (ii) at least one zeolite. The invention further relates to hydrocracking and/or hydroconversion methods and to hydrotreatment methods involving the inventive catalyst.
- (57) Abrégé: L'invention concerne un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support à base de matrice silico-aluminique à teneur réduite en macropores contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO₂) et à base d'au moins une zéolithe. L'invention concerne également un support à base de matrice silico-aluminique à teneur réduite en macropores contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO₂) et à base d'au moins une zéolithe. L'invention concerne également les procédés d'hydrocraquage et/ou hydroconversion et les procédés d'hydrotraitement mettant en oeuvre un catalyseur selon l'invention.



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J29/08 B01J23/883 B01J27/185 B01J27/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ccc} \text{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ \text{IPC 7} & \text{B01J} \end{array}$

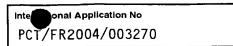
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, PAJ, COMPENDEX

31 October 2002 (2002-10-31) column 1, paragraph 10 - column 6, paragraph 74; claims; examples; tables	Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
31 October 2002 (2002-10-31) column 1, paragraph 10 - column 6, paragraph 74; claims; examples; tables X US 6 174 429 B1 (GEORGE-MARCHAL NATHALIE ET AL) 16 January 2001 (2001-01-16) column 2, line 36 - column 8, line 53;	Х	31 October 2002 (2002-10-31) column 2, paragraph 17 - column 7,	1-30
ET AL) 16 January 2001 (2001-01-16) column 2, line 36 - column 8, line 53;	X .	31 October 2002 (2002-10-31) column 1, paragraph 10 - column 6,	1-30
	X	ET AL) 16 January 2001 (2001-01-16) column 2, line 36 - column 8, line 53;	1-30

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 June 2005	01/07/2005
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	de Cauwer, R



C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °		Relevant to claim No.
Х	US 6 045 687 A (GEORGE-MARCHAL NATHALIE ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) column 2, line 11 - column 5, line 40; claims; examples; tables	1-30
X	US 5 500 109 A (WARE ROBERT A ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) column 1, line 55 - column 10, line 24; claims; examples; tables	1-30
X	EP 0 686 687 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 13 December 1995 (1995-12-13) page 3, line 32 - page 5, line 47; claims; examples; tables	1-30
X	US 4 738 941 A (DUFRESNE PIERRE ET AL) 19 April 1988 (1988-04-19) column 1, line 5 - column 10, line 58; claims; examples; tables	1-30
X	US 4 500 645 A (FUCHIKAMI JUN ET AL) 19 February 1985 (1985-02-19) column 2, line 51 - column 5, line 57; claims; examples; tables	1-30

International application No.

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inte	rnational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. X	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
	See supplemental sheet PCT ISA/210
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Вох П	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	ernational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

Claims:

The current claims 1-30 relate to a product/method defined (*inter alia*) by the following parameters:

P1: "a porous distribution such that the ratio between the volume V2...is less than 0.2 ml/g"

P2: "a filling density...0.85g/cm3"

P3: "a diffraction diagram X...and delta".

The use of these parameters is considered, in the present context, to lead to a lack of clarity (PCT Article 6). It is impossible to compare the parameters chosen by the applicant with the disclosure of the prior art. The resulting lack of clarity is such that it is not possible to carry out a full and meaningful search. Consequently, the search was restricted to catalysts similar to those claimed, without taking into account the characteristics P1-P3.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

.... ormation on patent family members

Intermonal Application No PCT/FR2004/003270

Patent document sited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2002160906	A1	31-10-2002	CN KR US	1253859 A 2000035467 A 6399530 B1	24-05-2000 26-06-2000 04-06-2002
US 2002160911	A1	31-10-2002	FR EP WO JP	2819430 A1 1353747 A1 02055192 A1 2004535268 T	19-07-2002 22-10-2003 18-07-2002 25-11-2004
US 6174429	B1	16-01-2001	FR BR CA EP JP	2769856 A1 9804013 A 2248974 A1 0911077 A1 11192437 A	23-04-1999 07-12-1999 20-04-1999 28-04-1999 21-07-1999
US 6045687	A	04-04-2000	FR BR DE DE EP ES JP	2754742 A1 9705115 A 69712011 D1 69712011 T2 0838262 A1 2176643 T3 10128120 A	24-04-1998 27-10-1998 23-05-2002 22-08-2002 29-04-1998 01-12-2002 19-05-1998
US 5500109	A	19-03-1996	US AU CA DE DE EP JP JP WO	5378671 A 680503 B2 6832694 A 2163631 A1 69431108 D1 69431108 T2 0701596 A1 3522755 B2 8509904 T 9429408 A1	03-01-1995 31-07-1997 03-01-1995 22-12-1994 05-09-2002 21-11-2002 20-03-1996 26-04-2004 22-10-1996 22-12-1994
EP 0686687	Α	13-12-1995	US US EP	5453411 A 5320743 A 0686687 A1	26-09-1995 14-06-1994 13-12-1995
US 4738941	A	19-04-1988	FR CA CN CN DE EP JP JP	2563445 A1 1257244 A1 85103645 A 85104992 A 3571402 D1 0165084 A1 1827139 C 5033103 B 61046249 A	11-07-1989 ,B 14-01-1987
US 4500645	Α	19-02-1985	JP JP JP	1615906 C 2039305 B 57207546 A	30-08-1991 05-09-1990 20-12-1982



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J29/08 B01J23/883 B01J27/185 B01J27/19

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, PAJ, COMPENDEX

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	
X	US 2002/160906 A1 (CHEN SONG ET AL) 31 octobre 2002 (2002-10-31) colonne 2, alinéa 17 - colonne 7, alinéa 86; revendications; exemples; tableaux	1-30	
X	US 2002/160911 A1 (CSERI TIVADAR ET AL) 31 octobre 2002 (2002-10-31) colonne 1, alinéa 10 - colonne 6, alinéa 74; revendications; exemples; tableaux	1-30	
X	US 6 174 429 B1 (GEORGE-MARCHAL NATHALIE ET AL) 16 janvier 2001 (2001-01-16) colonne 2, ligne 36 - colonne 8, ligne 53; revendications; exemples; tableaux	1-30	

Yoir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de tamilles de brevets sont indiques en annexe
° Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de débôt international, mais	 document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 juin 2005	01/07/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Fonctionnaire autorisé
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	de Cauwer, R

5

De de internationale No PCT/FR2004/003270

C (autho) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	101/11/200	
	identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages l	pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 045 687 A (GEORGE-MARCHAL NATHALIE ET AL) 4 avril 2000 (2000-04-04) colonne 2, ligne 11 - colonne 5, ligne 40; revendications; exemples; tableaux		1-30
X	US 5 500 109 A (WARE ROBERT A ET AL) 19 mars 1996 (1996-03-19) colonne 1, ligne 55 - colonne 10, ligne 24; revendications; exemples; tableaux		1-30
X	EP 0 686 687 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 13 décembre 1995 (1995-12-13) page 3, ligne 32 - page 5, ligne 47; revendications; exemples; tableaux		1-30
X	US 4 738 941 A (DUFRESNE PIERRE ET AL) 19 avril 1988 (1988-04-19) colonne 1, ligne 5 - colonne 10, ligne 58; revendications; exemples; tableaux		1-30
X	US 4 500 645 A (FUCHIKAMI JUN ET AL) 19 février 1985 (1985-02-19) colonne 2, ligne 51 - colonne 5, ligne 57; revendications; exemples; tableaux		1-30



Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)
Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:
Les revendications nos se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. X Les revendications nos — se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier: Voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210
3. Les revendications nos sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).
Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)
L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:
Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n ^{os}
4. Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n os
Remarque quant à la réserve Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposan Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.:

Les revendications 1-30 présentes ont trait à un produit/procédé défini (entre autres)

au moyen des paramètres suivants:

P1: "une distribution poreuse telle que le rapport

entre le volume V2 ... est inférieur à 0.2 ml/g."

P2: "une densité de remplissage ... 0.85g/cm3"
P3: "un diagramme de diffraction X ... et delta"
L'utilisation de ces paramètres est considérée , dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 6 PCT. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée à des catalyseurs semblables à ceux qui sont revendiqués, sans tenir compte des caractéristiques P1-P3.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT).Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en gualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche.Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant 1'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.5) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

Renseignements relat

membres de familles de brevets

Determined Internationale No PCT/FR2004/003270

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002160906	A1	31-10-2002	CN KR US	1253859 A 2000035467 A 6399530 B1	24-05-2000 26-06-2000 04-06-2002
US 2002160911	A1	31-10-2002	FR EP WO JP	2819430 A1 1353747 A1 02055192 A1 2004535268 T	19-07-2002 22-10-2003 18-07-2002 25-11-2004
US 6174429	B1	16-01-2001	FR BR CA EP JP	2769856 A1 9804013 A 2248974 A1 0911077 A1 11192437 A	23-04-1999 07-12-1999 20-04-1999 28-04-1999 21-07-1999
US 6045687	A	04-04-2000	FR BR DE DE EP ES JP	2754742 A1 9705115 A 69712011 D1 69712011 T2 0838262 A1 2176643 T3 10128120 A	24-04-1998 27-10-1998 23-05-2002 22-08-2002 29-04-1998 01-12-2002 19-05-1998
US 5500109	A	19-03-1996	US AU CA DE DE EP JP JP WO	5378671 A 680503 B2 6832694 A 2163631 A1 69431108 D1 69431108 T2 0701596 A1 3522755 B2 8509904 T 9429408 A1	03-01-1995 31-07-1997 03-01-1995 22-12-1994 05-09-2002 21-11-2002 20-03-1996 26-04-2004 22-10-1996 22-12-1994
EP 0686687	A	13-12-1995	US US EP	5453411 A 5320743 A 0686687 A1	26-09-1995 14-06-1994 13-12-1995
US 4738941	A	19-04-1988	FR CA CN CN DE EP JP JP	2563445 A1 1257244 A1 85103645 A ,B 85104992 A ,B 3571402 D1 0165084 A1 1827139 C 5033103 B 61046249 A	31-10-1985 11-07-1989 14-01-1987 31-12-1986 17-08-1989 18-12-1985 28-02-1994 18-05-1993 06-03-1986
US 4500645	Α	19-02-1985	JP JP JP	1615906 C 2039305 B 57207546 A	30-08-1991 05-09-1990 20-12-1982